

~~XXV~~ 106-1
30-0387/001

INSTITUT FÜR BAUSTOFFKUNDE UND STAHLBETONBAU
DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT BRAUNSCHWEIG
DIREKTOR: PROF. DR.-ING. K. KORDINA



A b s c h l u ß b e r i c h t

Forschungsauftrag:

Verfahren zur Bestimmung von
Chloridspuren in Baustoffen

Sachbearbeiter: Dr.-Ing. Axel Lämmke

Die Forschungsaufgabe wurde aus Mitteln des
Zahlenlottos gefördert.

(Erl. des Nds. Kultusministers vom
7.3.1969 II/2/4 BV 4e - 62/68 - und
15.6.1971 Nr. 2023 BV 4g - 41/71)

1975

Inhalt

1. Einleitung und Zielsetzung
 - 1.1 Bedeutung des Chloridgehaltes für das Korrosionsverhalten
 - 1.2 Auftreten von Chloriden in Baustoffen
 - 1.3 Grenzwerte von Chloriden
 - 1.4 Analytische Probleme
2. Analysenverfahren
 - 2.1 Kolorimetrische Verfahren, Allgemeines
 - 2.1.1 Indirekte kolorimetrische Bestimmung mit Quecksilbernitrat
 - 2.1.2 Direkte kolorimetrische Bestimmung mit Quecksilberchloranilat
 - 2.2 Die potentiometrische Titration mit Silbernitratlösung
3. Anwendung
4. Zusammenfassung
5. Schrifttum

1. Einleitung und Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit setzt sich zum Ziel, die analytischen Methoden zur schnellen und exakten Bestimmung von Chloriden und anderen Halogenen in Baustoffen zu erproben.

Chloride sowie die verwandten Halogenide (Bromide und Jodide) besitzen einen starken korrosionsfördernden Einfluß gegenüber Metallen. Natürliche Schutzwirkungen, wie z.B. die Passivierung des Eisens durch alkalische Umgebung oder die Passivierung des Zinks durch Deckschichten aus basischen Karbonaten, werden unter dem Einfluß der Halogenide aufgehoben. Hierbei wurde eine unterschiedliche Wirkung von Chloriden, Bromiden und Jodiden nicht beobachtet, so daß ein gemeinsames Bestimmungsverfahren für die genannten Anionen ausreicht, um das Korrosionsverhalten hinreichend sicher zu beurteilen.

Die Entwicklung neuer photometrischer Analysenverfahren zur Chloridbestimmung ließ es sinnvoll erscheinen, die Anwendung dieser Methoden auf Baustoffe zu übertragen. Daneben wurde die potentiometrische Titration der Halogenide in Einzelheiten studiert und auf das vorliegende Problem abgestimmt. Das am besten geeignete Bestimmungsverfahren wurde im Rahmen einer Ringanalyse unter Beteiligung namhafter Fachinstitute erprobt und statistisch ausgewertet.

Weiterhin wurde die Bedeutung der Chlorideinwirkung auf verzinkte Baustoffe im Rahmen der vorliegenden Untersuchung besonders bearbeitet, da hier eine Häufung von Schäden zu beobachten war, nachdem das Problem der Korrosionsgefährdung durch Chloride bei Zink und verzinktem Stahl in vergangener Zeit nicht ausreichend beachtet worden war.

1.1 Bedeutung des Chloridgehaltes für das Korrosionsverhalten

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen zwei wesentliche und häufige Fälle der Baupraxis, bei denen eine Gefährdung von Metallen durch Halogeneinwirkung möglich ist, ausführlich behandelt werden, und zwar das Verhalten von ungeschützten Stählen sowie das Verhalten verzinkter Stähle. Im Einzelfall wird der Korrosionsschutz der Stahlbewehrung von Beton durch die hohe Alkalität des umgebenden Zementsteins gewährleistet. In Sonderfällen ist dieser Schutz nicht mehr sichergestellt, z.B. nach Karbonatisierung des Betons und Neutralisation des Calciumhydroxids, bei starker Rißbildung im Beton, bei speziellen Zementen ohne ausreichende Alkalität (Tonerdezementen), bei Einwirkung korrosiver Medien, wie Industriegase, Rauchgase, Meerwasser, Streusalze usw.. Die im Normalfall durch den alkalischen Zementstein gewährleistete Korrosionssicherheit des Stahls wird durch Chloride und andere Halogene vollständig aufgehoben. Die aufgeführten Korrosionsgefährdungen der Stahlbewehrungen im Beton sind zu einem Teil auf die Einwirkung von Chloriden zurückzuführen.

Die Beständigkeit des Zinks in der Atmosphäre beruht auf der Ausbildung einer Schutzschicht von basischen Zinkkarbonaten. Der Zutritt des Kohlendioxids der Luft, das bei Stählen in Beton den Korrosionsschutz aufhebt, ist beim Zink von entscheidender Schutzwirkung. Unter Luftabschluß und Feuchtigkeitseinwirkung korrodiert Zink lebhaft. Unter dem Einfluß anderer Baustoffe, wie beispielsweise Zementmörtel oder Beton bei Trapezblechverbundkonstruktionen, zeigt das Zink ein spezielles Korrosionsverhalten, das durch die Reaktion zwischen Calciumhydroxid und Zinkmetall gekennzeichnet ist. Nach den heutigen Erkenntnissen (G. REHM, A. LÄMMKE 1970, 1973, 1974) ist diese Reaktion mit einer Passivierung der Zinkschichten verbunden. Diese Schutzwirkung wird jedoch durch geringe Spuren an Halogenen vollständig aufgehoben.

1.2 Auftreten von Chloriden in Baustoffen

Bei Baustoffen, die mit Metallen in Berührung geraten, wird in der Regel von vornherein auf die besonderen korrosionschemischen Verhältnisse Rücksicht genommen, indem der Halogengehalt strikt begrenzt wird. Andere Baustoffe mit hohen Chloridgehalten, wie z.B. Magnesiaestriche, werden fachgerecht so verwendet, daß sie nicht mit Metallen in Berührung geraten.

Am häufigsten werden zementgebundene Baustoffe - Mörtel und Beton - mit Metallen gemeinsam verarbeitet. Im Beton oder Zementmörtel ist der gesamte Chloridgehalt die Summe der in den Ausgangsstoffen vorhandenen Chloride. Bei Zementen ist nach DIN 1164 der Chloridgehalt mit 0,10 Gew.-% nach oben begrenzt. Für Zuschlagstoffe sieht DIN 4226 eine Beschränkung des Chloridgehaltes bei Spannbeton mit direktem Verbund vor, wobei der Chloridgehalt von 0,02 Gew.-% nicht überschritten werden darf. Bezüglich des schlaffbewehrten Betons fixiert DIN 4226 keine Höchstmenge, sondern stellt nur fest, daß keine schädlichen Mengen an Salzen vorhanden sein dürfen, die den Korrosionsschutz der Bewehrung beeinträchtigen.

Für den höchstzulässigen Chloridgehalt des Wassers bestehen ebenfalls keine festgelegten Normanforderungen. Hier erfolgt die Beurteilung nach Erfahrungswerten in Abhängigkeit von den speziellen Gegebenheiten des Bauwerkes.

Bei der Beurteilung des Chloridgehaltes der Ausgangsstoffe muß besondere Aufmerksamkeit auf Betonzusatzmittel und -zusatzstoffe gelegt werden. Alkalichloride sind bei hohen Temperaturen flüchtig. Sie können sich daher in industriellen Stäuben, wie Filteraschen, anreichern.

Weiterhin wurden chloridhaltige Salzmischungen als Beschleuniger für zementgebundene Baustoffe angewendet, bis eine bauaufsichtliche Regelung aus Korrosionsschutzgründen die Anwendung chloridhaltiger Betonzusatzmittel untersagte. Dennoch wird immer wieder das Auftreten stark chloridhaltiger Mörtel beobachtet, bei denen offenbar nicht zugelassene Zusatzmittel verwendet wurden.

Eine weitere Quelle für die Aufnahme von Halogeniden besteht in der äußeren Einwirkung vorwiegend chloridhaltiger Stoffe, wie Meerwasser und Tausalz. Bei der Einwirkung industrieller Gase sind selbstverständlich die salzsäurehaltigen Industriegase wichtige Chloridquellen. Aber auch Chlorgas wird bei Einwirkung auf feuchten Alkalizementstein zu Hypochlorit- und Chlorid disproportionieren.

Eine wichtige Schadensquelle für die Einwirkung von Chloriden auf Zementmörtel und Beton sind in letzter Zeit PVC-Isolierungen elektrischer Leitungen gewesen, die im Brandfall zu salzsäurehaltigen Gasen zersetzt werden.

1.3 Grenzwerte von Chloriden

Bei der Beurteilung des Chloridgehaltes von Baustoffen ist zu berücksichtigen, daß bestimmte geringe Mengen ohne Einfluß auf die Korrosionssicherheit bleiben. Nicht in allen Fällen liegen über diese Grenzwerte ausreichende Erfahrungen vor. Soweit es sich jedoch um zementgebundene Massen handelt, kann aus Untersuchungen von RICHARTZ 1969 gefolgert werden, daß Mengen bis zu 0,4 % des Zementgewichtes in Form des Friedelschen Salzes chemisch gebunden werden und korrosionschemisch inaktiv bleiben. Die Bildung des Friedelschen Salzes hängt jedoch wesentlich vom Mineralbestand des Zementes ab und kann

nur als grober Anhalt gewertet werden. Aus Sicherheitsgründen wurde entsprechend auch der größtzulässige Chloridgehalt der Normzemente mit 0,10 Gew.-% begrenzt.

1.4 Analytische Probleme

Die Problematik der exakten und schnellen analytischen Bestimmung der Halogenide in Baustoffen besteht einmal darin, daß sehr geringe Spuren zu bestimmen sind. Bereits die Beurteilung von Zuschlägen für Spannbeton verlangt eine sichere Aussage, ob der Halogengehalt die Grenze 0,02 Gew.-% erreicht oder nicht. Dabei muß wegen der inhomogenen Beschaffenheit von Zuschlägen zur Vermeidung unzulässig hoher Streuungen ein sehr großer Teil Proben in Abhängigkeit vom Größtkorn des Zuschlages zur Bestimmung verwendet werden.

Bei erhärtetem Zementstein kommt es wesentlich darauf an, den gesamten löslichen Chloridanteil der Analyse zuzuführen. Hierbei bietet die sich kolloidal abscheidende Kieselsäure eine wesentliche Schwierigkeit, da sie auf Grund ihrer großen Oberfläche zur Adsorption von Fremdionen neigt.

Ein weiteres Problem besteht schließlich darin, daß in allen Laboratorien Salzsäure ein weit verbreitetes Reagenz ist, welches außerdem noch besonders flüchtig ist und sich dadurch in der gesamten Atmosphäre des Labors verteilt. Präzisionsuntersuchungen der hier geforderten Art können daher nur in gesonderten Räumen, in denen keine Salzsäure vorhanden ist, durchgeführt werden.

2. Analysenverfahren

2.1 Kolorimetrische Verfahren, Allgemeines

Die bekannten kolorimetrischen Bestimmungsverfahren für Chloride beruhen in der Regel auf der Tatsache, daß Quecksilber-II-Verbindungen mit Chloriden wasserlösliche, aber sehr gering dissoziierte Komplexe bilden. Bei Zufügung von Chloridionen zu einer Quecksilber-II-Salzlösung nimmt dadurch die Konzentration der Quecksilberionen in Lösung ab. Bei Anwendung eines geeigneten Farbstoffes, der mit Quecksilber-II-Verbindungen gefärbte Komplexe bildet, deren Beständigkeit geringer als die des Quecksilber-II-Chloridkomplexes ist, kann eine Abnahme der Quecksilberkonzentration kolorimetrisch gemessen werden, die der Chloridmenge äquivalent ist.

Als geeigneter Farbstoff hat sich für diesen Fall Diphenylcarbazon bewährt. Allerdings bildet dieses Reagenz mit einer ganzen Reihe von Metallen farbige Komplexe, so daß bei der Chloridbestimmung in der Regel störende Fremdmetalle entfernt oder ausgeschaltet werden müssen.

Nachteilig wirkt sich auch aus, daß nicht eine der Chloridkonzentration direkt proportionale Zunahme der Farbtiefe messend verfolgt wird, sondern die Ausbleichung einer Grundfarbe vorgenommen wird. Auf diese Weise bildet das Untersuchungsergebnis eine Differenz, die in der Regel mit höheren Fehlern behaftet ist, da sie auf zwei kolorimetrischen Messungen beruht.

Eine Variante der Chloridbestimmung auf der Basis des schwer löslichen Quecksilber-II-Komplexes besteht darin, mit schwacher Quecksilber-II-Nitratlösung gegen Diphenylcarbazon als Indikator zu titrieren. Hierbei wird das primär zugesetzte Quecksilbernitrat zunächst komplex als Chlorid gebunden. Der Überschuß an Quecksilberionen bewirkt den Farbumschlag des Diphenylcarbazon.

Eine andere Möglichkeit der kolorimetrischen Chloridbestimmung besteht in der Anwendung des Quecksilbersalzes der Chloranilsäure. Chloranilsäure (3,6 Dichlor-2,5-dihydroxy-p-benzochinon) ist ein orangerotes Pulver, das in Wasser schwer löslich, in organischen Lösungsmitteln dagegen gut löslich ist. Die Säure bildet eine Reihe schwer löslicher Metallsalze, darunter ein schwer lösliches Quecksilbersalz. Im Vergleich zur hohen Bindungsenergie im Quecksilber-II-Chlorid ist das Quecksilbersalz der Chloranilsäure jedoch unbeständig. Beim Zusammentreffen mit Chloridionen und Quecksilberchloranilat wird Quecksilber-II-Chlorid gebildet. Gleichzeitig entsteht freie Chloranilsäure, die in der Regel mit geeigneten Lösungsmitteln ausgeschüttelt wird und deren Eigenfärbung die Grundlage der kolorimetrischen Bestimmung darstellt.

2.1.1 Indirekte kolorimetrische Bestimmung mit Quecksilberniträt

Grundlagen

Das Bestimmungsverfahren geht auf eine Veröffentlichung von J. UNGAR (1954) zurück und wurde später durch M. ZIMMERMANN (1968) überarbeitet. Es beruht darauf, daß Quecksilberniträt mit Chloriden nichtdissoziiertes Quecksilberchlorid ergibt. Andererseits kann Quecksilber kolorimetrisch mit Diphenylcarbazon bestimmt werden. Wenn von einer genau bekannten Menge Quecksilber ausgegangen wird, ergibt diese in Anwesenheit von Cl^- durch die Bildung des nichtdissoziierten HgCl_2 eine entsprechende Aufhellung, die photometrisch ausgewertet werden kann. Voraussetzung für die Anwendbarkeit ist, wegen der hohen Empfindlichkeit, ein absolut sauberer Arbeitsraum, in welchem überhaupt nicht mit Salzsäure gearbeitet wird. Um trotzdem solche von außen kommenden Einwirkungen auszuschalten, empfiehlt es sich, jeweils von einer Bestimmung mindestens 3 Proben anzusetzen.

Es wird bei der Bestimmung von einer Quecksilberlösung von genau bekanntem Gehalt ausgegangen, deren Aufhellung durch die Anwesenheit von Chlorid nach Zugabe des Reagenzes gemessen wird. Die Quecksilberlösung spielt in diesem Falle die Vergleichslösung. Auch diese kann durch äußere Einwirkungen etwas verändert werden. Außerdem ist eine exakte Abmessung erforderlich. Um diese Fehler weitgehend zu kompensieren, empfiehlt es sich, auch die Vergleichslösung mindestens dreimal anzusetzen und im Photometer gegen Wasser zu messen und aus den Meßergebnissen den Mittelwert zu bilden. Die Proben selbst werden dann ebenfalls gegen Wasser gemessen und auch hier die Mittelwerte gebildet und die Differenz der Extinktion von Vergleichslösung und Probelösung ermittelt. Aus einer Eichkurve sind dem Extinktionswert zugeordnete Cl^- -Werte zu entnehmen.

Die violette Quecksilberverbindung ergibt nach der Literatur folgende Farbkurve:

nm	450	470	490	510	530	550	570	590
E_5	0,247	0,508	0,690	0,765	0,810	0,810	0,805	0,775

Der günstigste Meßbereich liegt bei 560 nm.

Reagenzien:

1. Vollentsalztes Wasser bzw. Wasser gleicher Qualität nochmals unter Zugabe von Ag_2SO_4 destilliert.
2. Quecksilbernitratlösung
(1 ml = 25 μg Hg. Metallisches Quecksilber in möglichst wenig HNO_3 gelöst und mit Wasser entsprechend verdünnt.)

3. Pufferlösung pH 3

(Pufferlösung nach Kolthoff:

Lösung A: 19,1 g Borax/l

Lösung B: 5,9 g Bernsteinsäure/l

Angewandte Mischung: 1,2 ml A, 98,8 ml B.)

4. Diphenylcarbazon, 0,05 % in Alkohol rein

Ausführung:

Zu 1 - 10 ml = a ml des zu untersuchenden Wassers, die mit Wasser (1) auf 10 ml aufgefüllt werden, gibt man:

2 ml Hg-Lösung (2)
10 ml Pufferlösung (3) und
1 ml Reagenslösung (4)

Jede Probe muß einzeln angesetzt werden und wird im Photometer bei 560 nm in 5-cm-Schicht gegen destilliertes Wasser gemessen.

Es wird mit der Ablesung gewartet, bis die Werte mindestens 2 Minuten lang konstant sind, was je nach dem Cl^- -Gehalt 7 - 20 Minuten dauert. Als Mittelwert der 3 Messungen ergibt sich der Extinktionswert X.

Gleichzeitig werden, am besten auch 3 Ansätze, 10 ml Wasser nach (1) ebenfalls mit den gleichen Reagenzien versetzt und die Farbe im Photometer ebenfalls in 5-cm-Schicht bei 560 nm gemessen unter Beachtung der konstanten Einstellung. Als Mittelwert aus den 3 Messungen ergibt sich der Extinktionswert Y.

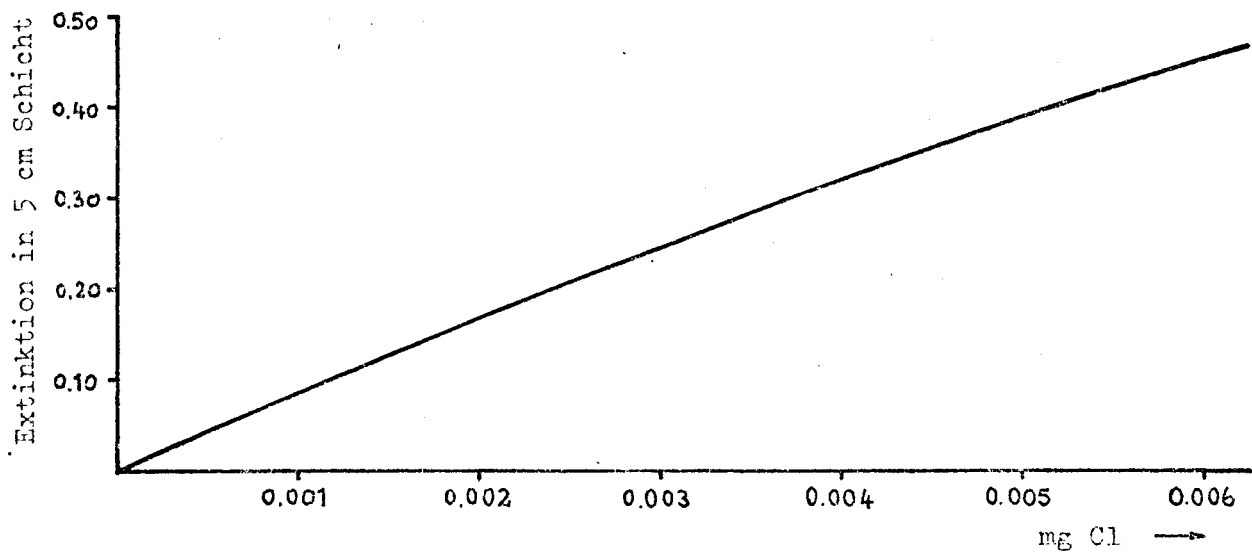
Berechnung:

Man bildet die Differenz der beiden Extinktionswerte:

$$Y - X = A$$

Aus einer Eichkurve (Abb. 1) wird für den Extinktionswert A der zugehörige Gehalt an Cl^- in mg abgelesen = Z.

Eichkurve zur Chloridbestimmung



Sind a ml zur Anwendung gekommen, so ergibt sich der Gehalt an

$$\text{mg Cl}^-/\text{l} = Z \cdot \frac{1000}{a}$$

Direkte Erfassungsgrenze bei 10 ml sind 0,05 bis 0,6 mg Cl^-/l .

Bei Anwendung von 1 ml können 0,5 bis 6 mg Cl^-/l bestimmt werden.

Anmerkung:

Die Färbung kann durch die geringsten Spuren von HCl und Chloriden sehr stark beeinflusst werden, weshalb hier besondere Vorsicht am Platze ist. In einem Raum, in dem mit Salzsäure oder auch mit Chloriden gearbeitet wird, kann die Bestimmung nicht durchgeführt werden, bzw. es werden u.U. viel zu große Streuungen erhalten.

Die Reaktion selbst wird durch die Anwesenheit von SO_3 , N_2O_5 und P_2O_5 nicht gestört.

Anwendung:

Nach der beschriebenen Analysenvorschrift wurde eine größere Anzahl von Versuchen zur Chloridbestimmung zunächst in reinen Lösungen bekannter Konzentration vorgenommen. Dabei zeigte sich, daß das geschilderte Verfahren eine besonders hohe Störanfälligkeit besitzt. Es war nicht möglich, für Eich- und Blindwerte übereinstimmende Extinktionswerte zu ermitteln. Es wurden daher für jeden Eich- und Blindwert 10 Einzelmessungen durchgeführt und nur der Mittelwert dieser Einzelmessungen zur Aufstellung einer Eichkurve herangezogen. Obwohl auf diese Weise zufällige Streuungen wesentlich eingeschränkt wurden, ergab sich keine Eichkurve, die in irgendeiner Weise mit den Angaben der Literatur entsprechend Abb. 1 zu vergleichen war. Auch eine besondere Beobachtung der Verunreinigungen der Laborluft und Verlegung der Versuche auf das Wochenende, so daß die übrigen Laborräume nicht in Betrieb waren, brachten keinen merklichen Erfolg. Die unverhältnismäßig hohen Streuungen der Einzelwerte blieben erhalten.

Unter diesen Umständen kann das genannte Verfahren zur Bestimmung von Chloridspuren in Baustoffen nicht empfohlen werden.

2.1.2 Direkte kolorimetrische Bestimmung mit Quecksilberchloranilat

Grundlagen

Chloranilsäure hat für den Nachweis von Calcium, Strontium, Barium, Zink, Aluminium, Molybdän, Blei und Zirkon Interesse gewonnen. Für quantitative Bestimmungen können aufgrund der Schwerlöslichkeit der Chloranilate sowohl gravimetrische wie kolorimetrische Methoden herangezogen werden, doch stehen die kolorimetrischen Anwendungen dank ihrer geringen Störanfälligkeit im Vordergrund.

Die in Wasser mit intensiv roter Farbe lösliche Chloranilsäure bildet mit den genannten Kationen schwerlösliche Chloranilate. Die Messung der proportional der Menge des zu bestimmenden Kations abnehmenden Farbintensität bildet die Grundlage der kolorimetrischen Verfahren.

In Umkehrung dieses Prinzips ist es möglich, verschiedene Anionen zu bestimmen, indem z.B. Bariumchloranilat bei der Reaktion mit Sulfationen zu unlöslichem Bariumsulfat und purpurrot gefärbter Chloranilsäure umgesetzt wird. Die Messung der Absorption erfolgt bei 530 oder 332 nm. In diesem Bereich ist die Absorption der Chloranilsäure etwa 30mal höher und die Empfindlichkeit der Methode entsprechend größer.

In der Literatur liegen verschiedene Veröffentlichungen vor, die sich mit der Bestimmung von Sulfat, Chlorid und Fluorid befassen (BERTOLACINI U. BARNEY 1957, 1958, BAAR 1962, RENSCHLER 1962).

Zur Chloridbestimmung können nur Lösungen verwendet werden, die keine Erdalkali- und Schwermetallionen enthalten. Falls nötig, werden die Untersuchungslösungen zunächst durch Ionenaustauscher vorbereitet. 10 - 30 ml der Analysenprobe werden mit 10 ml 0,5 n Salpetersäure, 50 ml Äthylenglykolmonomethyläther und 0,2 g Quecksilberchloranilat in einem 100 ml Meßkolben versetzt, mit Wasser aufgefüllt und 15 min

umgeschüttelt. Als Variante können die einzelnen Bestandteile auch in einem 100 ml Becherglas gemischt, mit einem Magnetrührer 15 min gerührt und dann in einen 100 ml Meßkolben überführt werden. Zur Messung wird die Probelösung durch ein trockenes Filtrierpapier (Schleicher & Schüll 595 oder 602 h) gegeben, wobei die ersten Anteile verworfen werden.

Als Blindwert dient eine Probe aus Wasser und den Reagenzien, die auf gleiche Weise wie die Meßlösung behandelt werden. Die Extinktion der rosa gefärbten Chloranilsäure kann bei 332 nm und 530 nm gemessen werden. Bei 332 nm ist die Empfindlichkeit wesentlich höher, jedoch sind besondere Vorsichtsmaßnahmen erforderlich, da Detergentien in diesem Spektralbereich stark absorbieren. Die verwendeten Glasgeräte dürfen daher nur mit Chromschwefelsäure oder Salpetersäure gereinigt werden.

Reagenzien:

1. Vollentsalztes Wasser oder über Ag_2SO_4 frisch destilliertes Wasser
2. Salpetersäure 0,5 n
3. Quecksilberchloranilat
4. Äthylenglykolmonomethyläther
5. stark saurer Kationenaustauscher (Merck I)

Die Auswertung erfolgt über eine Eichkurve

Zur Erprobung des Verfahrens und Aufstellung einer Eichkurve wurden aus Natrium- und Ammoniumchlorid-Standardlösungen Mengen von 25 - 300 $\mu\text{g Cl}^-$ nach dem beschriebenen Verfahren analysiert. Die Extinktions-

messung erfolgte in 5 cm Schichtdicke an den gleichen Proben bei 332 und 530 nm. Die Untersuchungsergebnisse sind in Abb. 2 graphisch dargestellt.

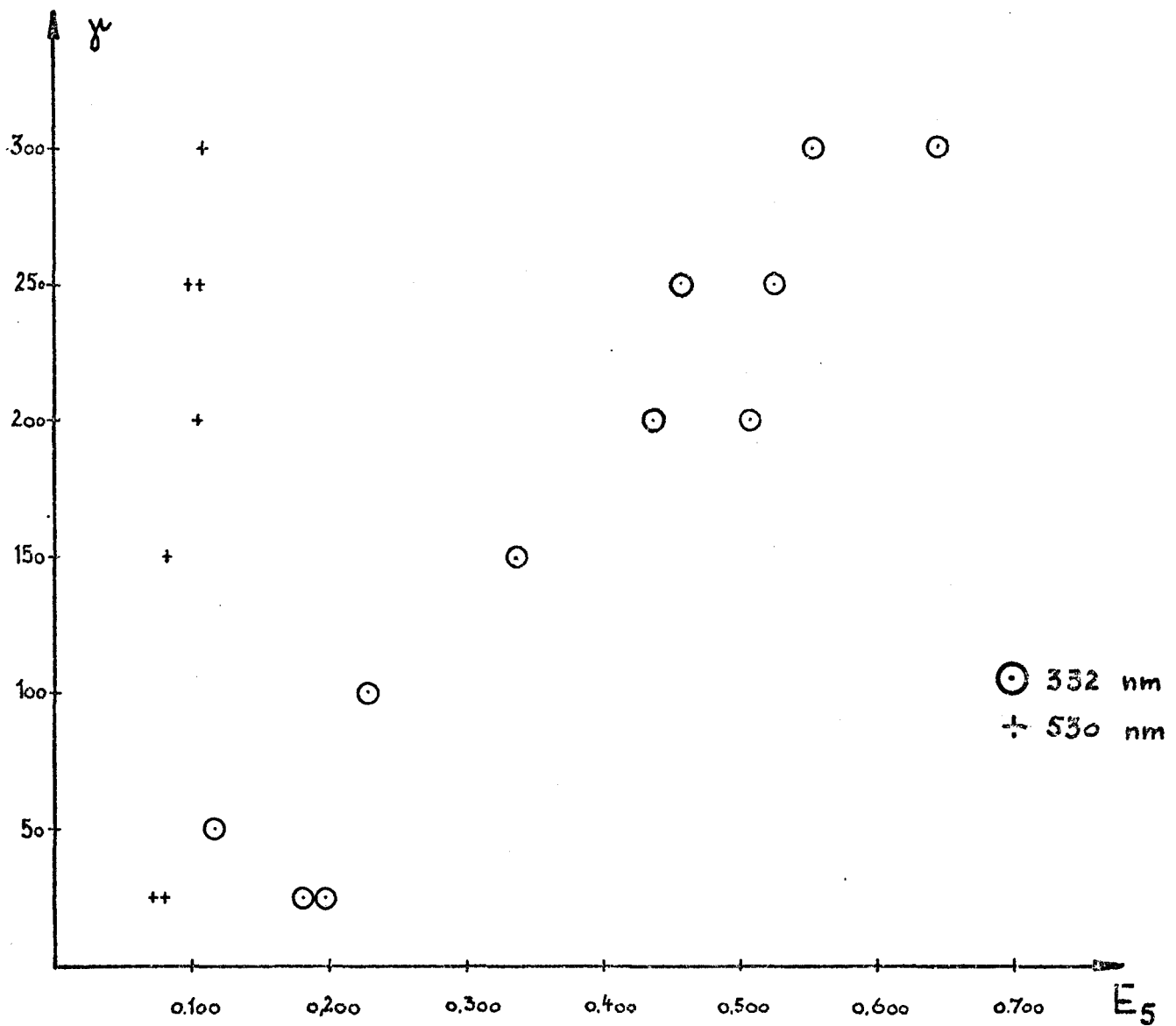


Abb. 2 Extinktion von Chloridstandardlösung mit Quecksilberchloranilat bei 332 und 530 nm

Die Ergebnisse in Abb. 2 zeigen, daß die Chloridbestimmung mit Chloranilsäure bereits bei reinen Lösungen einen erheblichen Streubereich besitzt. Dabei ist die Empfindlichkeit vergleichsweise gering. Auch dieses Verfahren erscheint für die vorgesehene Aufgabe als wenig erfolgversprechend.

2.2 Die potentiometrische Titration mit Silbernitratlösung

Grundlagen

Bei der potentiometrischen Titration macht man von der Erscheinung Gebrauch, daß das Potential einer Elektrodenanordnung von der Konzentration der in Lösung befindlichen Ionen abhängig ist. Bekannte Meßvorgänge dieser Art sind pH-Wert-Messungen mit Glaselektroden oder entsprechende pH-Titrationsen. Chloridionen lassen sich spezifisch mit einer Silber/Silberchloridelektrode potentiometrisch messen oder titrieren.

Die Funktion einer derartigen Elektrode beruht darauf, daß ihr Potential direkt von der Aktivität eines bestimmten Ions abhängig ist. Da die Aktivität in Beziehung zur Konzentration eines Ions in Lösung steht, ist die Konzentrationsbestimmung durch Potentialmessung möglich. Ebenso kann eine derartige Elektrode zur Messung von Potentialänderungen im Verlauf einer Titration und damit zur Ermittlung des Titrationsendpunktes dienen.

Die Abhängigkeit des Elektrodenpotentials E von der Chlorid-Ionen-Aktivität A_{Cl^-} läßt sich durch eine abgewandelte Form der Nernst'schen Gleichung ausdrücken.

$$E = E_0 - 2,3 \frac{RT}{F} \log A_{Cl^-}$$

E = Gesamtpotential des Systems

E_0 = Anteil des Gesamtpotentials
resultierend aus Elektrodenpotentialen

R = allgemeine Gaskonstante

F = die beim Austausch einer elektrischen Elementarladung
durch ein Grammäquivalent übergeführte Elektrizitätsmenge

T = Temperatur in ° Kelvin

A_{Cl^-} = Chlorid-Ionen-Aktivität in der Probelösung

Durch Einsetzen der Konstanten R und T und Festlegung einer Temperatur von 25° C ergibt sich für den Ausdruck

$2,3 \frac{RT}{F}$ ein konstanter Faktor von 59,16 mV.

Mit der Elektrode lassen sich sehr geringe Chloridkonzentrationen erfassen. Da sie jedoch nach einer logarithmischen Abhängigkeit arbeitet, ist sie nicht geeignet, kleine Änderungen der Chlorid-Aktivität gegenüber hohem Gesamtgehalt an Chlorid zu registrieren. Sie ist daher für die vorliegende Aufgabe besonders geeignet. Die Temperaturabhängigkeit des Elektrodenpotentials ergibt sich aus dem Nernst-Faktor $2,3 \cdot \frac{RT}{F}$.

Mit der Silber/Silberchloridelektrode wird die Chlorid-Aktivität gemessen. Von analytischem Interesse ist jedoch die Konzentration an Chlorid. Zwischen Aktivität und Konzentration besteht folgende Beziehung:

$$A = \gamma \cdot C$$

A = Aktivität

γ = Aktivitätskoeffizient

C = Konzentration

Im Idealfall ist der Aktivitätskoeffizient $\gamma = 1$. Dann sind Aktivität und Konzentration identisch. Der Aktivitätskoeffizient ist in starkem Maße vom Verdünnungsgrad bzw. vom Gesamtionengehalt eines Elektrolyten abhängig. Die Aktivität wird weiterhin von der Gesamtionenkonzentration beeinflusst.

In Abb. 3 ist die Änderung des Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit von der Gesamtionenkonzentration graphisch dargestellt.

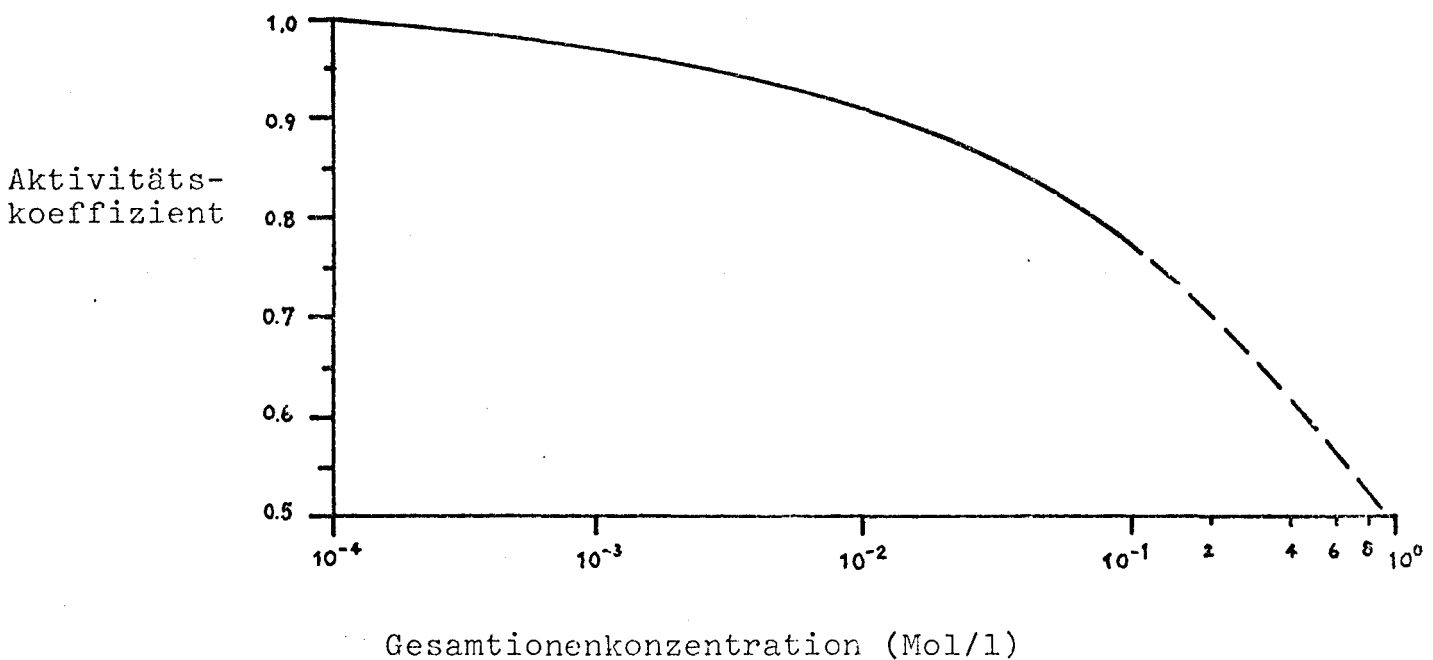


Abb. 3 Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten von der Gesamtionenkonzentration

Die Gesamtionenkonzentration I gemischter Elektrolyte läßt sich nach folgender Formel berechnen:

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 C_i$$

C_i = Konzentration jedes einzelnen Ions

z_i = Ladung eines Ions

Diese theoretischen Zusammenhänge müssen berücksichtigt werden, wenn Konzentrationsbestimmungen, auf die es analytisch ankommt, durch potentiometrische Messungen ermittelt werden sollen, die nur die Aktivitäten der Lösungen zu messen gestatten.

Für das vorliegende Problem stellt sich günstig dar, daß in sehr verdünnten Lösungen Aktivität und Konzentration gleich sind und bei potentiometrischen Titrationsen nur die Potentialänderung erfaßt werden muß.

Geräte

Zur Potentialmessung wurde ein Röhrenvoltmeter der Firma Metrohm (Compensator E 388) verwendet. Dieses Gerät ist außerordentlich robust und betriebssicher. Mit einer Ablesegenauigkeit von 0,1 mV entspricht es den Anforderungen im vorliegenden Fall. Die Handhabung ist etwas umständlich, da zur Messung die Gegenspannung von Hand geregelt werden muß.

Für die Titration wurde eine Mikrobürette der Firma Metrohm (Typ E 457) mit austauschbaren Bürettenzylindern von 5,0 und 0,5 ml Volumen, entsprechend einer Ablesegenauigkeit von 0,001 bzw. 0,0001 ml, verwendet. Diese Geräte sind nicht frei von Störungsmöglichkeiten und verlangen eine feinfühlig Bedienung.

Als Indikatorelektrode diene ein Silberstab. Der Silberstab ist vor der Titration in n/10 Salzsäure 1 min kathodisch und anschließend 5 min anodisch je mit einer Stromdichte von etwa 50 mA/cm^2 zu behandeln. Hierzu genügt ein Akku mit Vorschaltwiderstand. Der Überzug muß gleichmäßig samtartig erscheinen. Als Bezugselektrode wurde eine Quecksilbersulfatelektrode (Metrohm EA 406) verwendet.

Reagenzien

Salpetersäure, verd.

500 ml konzentrierte Salpetersäure (min. 65 %) werden mit Wasser zu 1000 ml verdünnt.

Ammoniaklösung, konz.

Ammoniumnitratlösung

20 g Ammoniumnitrat werden in Wasser zu 1000 ml gelöst.

ca. 2-n Schwefelsäure

0,02-n Silbernitratlösung

200 ml n/10 Silbernitratlösung werden mit Wasser zu 100 ml verdünnt.

Aceton, $d = 0,79$

Ausführung der Bestimmung

Dem Material wird eine Durchschnittsprobe von etwa 200 g entnommen und so weit zerkleinert, daß sie durch ein Prüfsieb 0,09 nach DIN 4188, Blatt 1, hindurchgeht. Etwa 2 g der vorbereiteten Probe werden, auf 0,0001 g genau, in ein 150 ml Becherglas eingewogen und mit 15 ml verd. Salpetersäure versetzt. Es wird während 15 min auf einem Wasserbad erhitzt, wobei der Bodensatz mit einem Glasstab zerdrückt wird,

und mit 50 ml Wasser verdünnt. Ohne Rücksicht auf ausgefallene Kie-
selsäure oder einen unlöslichen Rest wird die Lösung mit konz. Ammoniak
zur Fällung der Sesquioxide versetzt. Mit einem geringeren Überschuß
an Ammoniak wird ein pH-Wert von 7 - 8 eingestellt und unmittelbar
nach dem vollständigen Ausfällen in einen 250 ml Meßkolben filtriert.
Der Rückstand wird zunächst mit heißer Ammoniumnitratlösung und dann
mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat ein Volumen von etwa 240 ml
einnimmt. Das Filtrat wird nach dem Abkühlen mit Wasser zu 250 ml auf-
gefüllt.

Zur Titration werden 20 ml dieser Lösung (oder ein anderer aliquoter
Teil) in das Titrationsgefäß überführt, mit einem Tropfen ca. 2-n
Schwefelsäure versetzt und mit Salpetersäure auf einen pH-Wert von
2,5 gebracht. Die Lösung wird mit dem gleichen Volumen Aceton ver-
setzt, durch Einstellen in Eis gekühlt und mit n/50 Silbernitratlö-
sung titriert. Die Bürettenspitze muß hierbei in die Lösung eintauchen.
Bei Auswertung nach dem rechnerischen Verfahren sind stets gleiche
Volumina hinzuzugeben, nach jeder Zugabe ist unter ständigem, gleich-
mäßigen Rühren zu warten, bis sich das jeweilige Endpotential einge-
stellt hat. Wird das graphische Verfahren zur Auswertung herangezogen,
so ist es nicht notwendig, gleiche Volumina zu dosieren.

Der Blindwert ist zu bestimmen.

Sehr geringe Gehalte an Chlorid können dadurch genauer erfaßt werden,
daß vor der Titration eine bekannte Chloridmenge zugegeben wird, die
bei der Berechnung zu berücksichtigen ist.

Auswertung, rechnerisches Verfahren

Der Lösung werden stets gleiche Volumina zugesetzt und die jeweils zugehörigen Potentiale ermittelt. Aus diesen ergeben sich die ersten und zweiten Potentialdifferenzen. Der Verbrauch bis zum Äquivalenzpunkt errechnet sich nach folgender Beziehung:

$$V = V_1 + V_T \frac{\Delta \Delta mV_1}{\Delta \Delta mV_1 + \Delta \Delta mV_2}$$

V = Reagenzverbrauch

V_1 = Reagenzverbrauch vor Erreichen der größten Potentialdifferenz

V_T = Volumen des Teilschrittes

$\Delta \Delta V_1$ = Differenz der Potentialänderung beim Teilschritt vor der größten Potentialdifferenz

$\Delta \Delta V_2$ = Differenz der Potentialänderung beim Teilschritt nach der größten Potentialdifferenz

Beispiel:

<u>Verbrauch</u>	<u>Potential</u>	<u>1. Potential- differenz</u>	<u>2. Potential- differenz</u>
(ml)	(mV)	(ΔmV)	(ΔΔmV)
0,025	710		
0,050	748	38	
0,075	792	44	6
0,100	844	52	8
0,125	894	50	2
0,150	937	43	7

Das Potential des Äquivalenzpunktes liegt zwischen 792 mV und 844 mV, und der Verbrauch ergibt sich zu:

$$V = 0,075 + 0,025 \cdot \frac{8}{8+2} = 0,095$$

V = Verbrauch in ml

Auswertung, graphisches Verfahren

Beim graphischen Verfahren werden die gemessenen Potentiale, die 1. Potentialdifferenzen oder die 2. Potentialdifferenzen, gegen die zugegebenen Volumina aufgetragen. Hierbei ergibt sich der Äquivalenzpunkt und damit der Verbrauch als Wendepunkt, als Maximum oder als Durchgang durch die Nullkoordinate.

Bei graphischer Auswertung ist es nicht erforderlich, konstante Teilmolumina an Titrationsmittel zuzugeben. Es gibt Meßgeräte, die die Aufzeichnung der Titrationskurve oder ihrer beiden Ableitungen registrierend während des Titrationsverlaufes aufzeichnen.

Vergleichsanalysen

Mit dem beschriebenen potentiometrischen Titrationsverfahren wurden Analysen von Lösungen mit bekanntem Chloridgehalt durchgeführt. Anschließend wurden im Rahmen einer Ringanalyse Vergleichsanalysen an Baustoffproben mit definiertem Chloridgehalt durchgeführt. An diesen Vergleichsversuchen beteiligten sich folgende Untersuchungsanstalten:

- | | |
|--|---------|
| 1. Institut für Gesteinshüttenkunde
an der Techn. Hochschule Aachen
Prof. Dr. Schwiete † | Labor 1 |
| 2. Forschungsinstitut der Zementindustrie
Prof. Dr. Walz
Düsseldorf-Nord | Labor 4 |

- | | |
|---|---------|
| 3. Dr. Teepe
Technische Hochschule Karlsruhe | Labor 5 |
| 4. Materialprüfungsamt
der Techn. Hochschule München
Dipl.-Chem. Rauen | Labor 6 |
| 5. Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin
Abteilung 2: Bauwesen
Fachgruppe 2.1: Mineralische Baustoffe | Labor 2 |
| 6. Dyckerhoff & Widmann KG
HV Laboratorium Utting/Ammersee
Dr. Berndt | Labor 7 |
| 7. Institut für Baustoffkunde und Stahl-
betonbau der T.U. Braunschweig
Prof. Dr. Kordina | Labor 3 |

Für die Durchführung der Vergleichsanalyse wurden vom Forschungsinstitut der Zementindustrie Düsseldorf Analysenproben aus chloridfreiem Portlandzement, Gesteinsmehl und analysenreinem Natriumchlorid hergestellt. Das NaCl wurde zunächst getrocknet und auf Zementfeinheit (etwa 3000 cm²/g nach Blaine) zerkleinert.

Da es nicht möglich ist, zwei Komponenten in einem Verhältnis größer als 100 : 1 homogen zu mischen, wurde zuerst eine Stamm-Mischung mit 0,80 Gew.-% Cl⁻ (entsprechend 1,3118 Gew.-% NaCl) und daraus dann durch weiteres Verdünnen die Proben für die Vergleichsanalysen hergestellt.

Die Proben wurden 2 Stunden gemischt, anschließend quantitativ durch ein Sieb nach DIN 1171 mit 4900 Maschen/cm² gesiebt und dann erneut 1/2 Stunde gemischt. Jede Probe wurde auf einer sauberen Unterlage gleichmäßig ausgebreitet und in 8 gleiche Teile unterteilt. Von jedem zweiten Teil wurde eine Probe genommen und daran röntgenfluoreszenz-

analytisch der Chloridgehalt überprüft. Dazu wurde die Intensität der $\text{Cl}_{K\alpha}$ -Strahlung gemessen. Die Probe wurde als homogen angesehen. Wenn die Intensitätsabwicklungen der 4 Röntgenfluoreszenzproben mit gleichem Cl^- -Gehalt kleiner als 1 % war. Andernfalls wurde die Homogenisierung wiederholt.

Auf diese Weise wurden 5 Proben mit Chloridgehalten von 0,004; 0,02; 0,08; 0,30; 0,80; Gew.-% Cl hergestellt. Jede der beteiligten Versuchsanstalten führte an jeder Probe 10 Chloridbestimmungen nach dem angegebenen Verfahren durch. Somit waren für jede Probe 70 Einzelwerte für die statistische Auswertung zu erwarten.

Statistische Auswertung

Die ermittelten Analysenergebnisse sind, nach Proben geordnet, in den Tafeln 1 bis 5 der Anlage zusammengestellt. Am Ende einer jeden Spalte sind der Mittelwert und die Standardabweichung für die Wiederholstreuung eines jeden Labors aufgeführt.

Die Gesamtheit aller Einzelwerte wurde zunächst statistisch auf Ausreißer überprüft. Hierzu wurde der Ausdruck

$$z_B = \frac{x_h - x_n}{s}$$

z_B = Verhältnis aus Spannweite und Standardabweichung

x_h = Höchster Wert der Gesamtheit

x_n = Niedrigster Wert der Gesamtheit

s = Standardabweichung

gebildet und mit tabellierten Werten (z.B. Graf/Henning/Stange, Formeln und Tabellen der mathematischen Statistik, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1966) z_T verglichen. Ist kein Ausreißer

vorhanden, so ergibt sich für Z_B ein Zahlenwert, der mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von $\beta = 0,05$ zwischen einem oberen (Z_{T_o}) und einem unteren Tabellenwert (Z_{T_u}) liegt. Andernfalls ist der Extremwert mit dem größten Abstand zum Mittelwert als Ausreißer bei den weiteren Berechnungen fortzulassen. Die nach diesem Verfahren erkannten Ausreißer wurden in den Tabellen 1 bis 5 gestrichen. Die am Fuß einer jeden Tabelle aufgeführten Mittelwerte und Standardabweichungen für den Vergleichsstreubereich wurden ohne Ausreißer berechnet. Aus der Anzahl der verbleibenden echten Analysenwerte lassen sich Toleranzgrenzen ermitteln. Es läßt sich nun voraussagen, daß (mit einer statistischen Sicherheit von 95 %) 99 % aller nach einem bestimmten Verfahren jemals ermittelten echten Analysenwerte innerhalb des Toleranzbereiches liegen werden. Damit ist zugleich die Möglichkeit gegeben, eine Aussage über die Genauigkeit eines Verfahrens zu machen.

Die gefundenen Mittelwerte, Vergleichsstreubereiche, Toleranzgrenzen und der daraus errechnete Genauigkeitsbereich sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6: Potentiometrische Chloridbestimmung

Probe	A	B	C	D	E
Einwaage	0,300	0,020	0,004	0,800	0,080
Gefunden	0,277	0,025	0	0,783	0,091
Vergleichs- streubereich	0,028	0,005	-	0,186	0,024
Toleranz- grenzen	$\pm 0,084$	$\pm 0,0155$	-	$\pm 0,567$	$\pm 0,072$
Ergebnis	$0,28 \pm 0,08$	$0,02 \pm 0,02$	0	$0,8 \pm 0,6$	$0,09 \pm 0,07$

Toleranzgrenzen: Mit 95 % statistischer Sicherheit können 99 % aller Werte im Toleranzbereich erwartet werden.

Die statistische Auswertung zeigt, daß Chloridgehalte $< 0,02$ Gew.-% nur noch ungenau bestimmt werden können. Werte in der Größenordnung $0,004$ % sind allgemein nicht mehr erfaßbar, obwohl einige Laboratorien, z.B. Labor 7, auch in diesem Bereich noch Ergebnisse ermitteln, die eine vernünftige Abschätzung der Chloridgehalte gestatten. Bei Probe B mit $0,02$ % Cl ermitteln die Laboratorien 1, 3, 5 und 7 hinreichend genaue Werte. Bei den übrigen Proben erzielen alle Laboratorien mit Ausnahme von Labor 4 übereinstimmende Werte guter Genauigkeit. Das vorgeschlagene potentiometrische Titrationsverfahren ist also für die Bestimmung des korrosionswirksamen Chloridgehaltes in Baustoffen als geeignet anzusehen.

3. Anwendung

Von den zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten des beschriebenen Analysenverfahrens soll als Beispiel die Beurteilung von Korrosionsschäden an verzinktem Stahl herangezogen werden. In der Literatur ist aufgrund elektrochemischer Versuche wiederholt auf die Korrosionsschutzwirkung von Zinküberzügen auf Stahl gegenüber Chloriden hingewiesen worden. Entsprechende Erfahrungen aus der Praxis liegen nicht in gleichem Umfang vor. Deshalb soll an dieser Stelle über einige Korrosionsfälle an verzinktem Stahl unter Einwirkung von Chloriden berichtet werden. Das beschriebene Analysenverfahren zur Chloridbestimmung wurde dabei zur Untersuchung von Baustoffen und Korrosionsprodukten angewendet.

In einem Falle handelte es sich um Zaunpfähle, die aus feuerverzinkten Stahlprofilen mit dreieckigem Querschnitt hergestellt waren. Innen waren die Pfähle mit Beton ausgefüllt und außen mit thermoplastischem Kunststoff im Wirbelsinterverfahren beschichtet worden. Einen Querschnitt durch einen derartigen Pfahl zeigt Abb. 4 der Anlage.

Die Zaunpfähle zeigten an der Oberfläche typische Lochfraßkorrosion. Die Kunststoffbeschichtung wurde durch Korrosionsprodukte abgehoben. Es lagen rostbraune und weiße Korrosionsprodukte vor, die sich teilweise bei Luftzutritt schmutziggrün und schließlich braun verfärbten. Die Korrosionserscheinungen hatten ihren Ausgang im Innern des Rohres (Abb. 5 der Anlage).

Eine röntgenographische Untersuchung der Korrosionsprodukte ergab im Innern des Hohlprofils im wesentlichen Eisenoxid (Fe_3O_4) und Zinkoxid (ZnO). Die äußeren Korrosionsprodukte bestanden zur Hauptsache aus Eisenchlorid ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) und basischem Zinkchlorid ($\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$).

Erscheinungsbild und Art der Korrosionsprodukte ließen deutlich Korrosion infolge Chlorideinwirkung erkennen. Eine Untersuchung des Betons im Inneren des Profils ergab einen Chloridgehalt von 0,4 Gew.-%, entsprechend ca. 2 % des Zementgewichtes. In neueren Untersuchungen von RICHARTZ (1969) wird ein Grenzwert von 0,4 % Cl bezogen auf das Zementgewicht unter den gewählten Versuchsbedingungen noch als nicht korrosionsfördernd erkannt. Gegenüber der im vorliegenden Fall etwa 5fach höheren Chloridmenge erweist sich auch feuerverzinkter Stahl als unbeständig.

In einem zweiten Fall waren an einem Flachdach aus verzinkten Stahltrapezblechen starke Korrosionserscheinungen aufgetreten. An der Unterseite der Profilbleche lagen zahlreiche kreisförmige Korrosionsstellen mit weißen Korrosionsprodukten vor (Abb. 6, 7, 8, 9 der Anlage). Eine Untersuchung der Korrosionsprodukte auf röntgenographischem Wege und chemisch analytisch ergab, daß die Korrosionsprodukte im wesentlichen aus basischem Zinkchlorid $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ und Lepidokrokit FeOOH bestanden. Der Dachaufbau bestand aus Styropor und einer Dachhaut aus

modifiziertem Bitumen mit Zusatz von synthetischem Kautschuk. Die Wärmedämmung aus Styropor war mit dem gleichen Material auf den Trapezblechen verklebt. Die Bestimmung des Chloridgehaltes mit dem beschriebenen Analysenverfahren erbrachte einen Gesamtchlorgehalt der modifizierten Bitumenmasse von ca. 6 Gew.-%. Das Bitumen war mit Chloropren modifiziert worden. Das Chloropren war offenbar nicht hinreichend entsäuert worden, da es noch wasserlösliche Chloride in einer Menge von 0,14 Gew.-% enthielt. Diese geringe Chloridmenge hatte in Zusammenhang mit Feuchtigkeitsansammlungen zu den beschriebenen, ganz erheblichen Korrosionsschäden an den verzinkten Stahlblechen geführt.

In einem dritten Schadensfall waren verzinkte Stahlrohre, die als Kaltwasserleitungen in einem Hotel dienten und unter Putz verlegt waren, nach kurzer Gebrauchsdauer von nur wenigen Monaten vollständig zerstört worden. Der Zustand der Rohre ist in den Abb. 10. u. 11 der Anlage wiedergegeben. Auch in diesem Fall bestanden die Korrosionsprodukte aus basischem Zinkchlorid $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ sowie basischem Eisenoxid in den Modifikationen Goethit und Akaganeit. Die chemische Analyse der Korrosionsprodukte bestätigte diesen Befund. Die Chloridbestimmung in dem umgebenden Mörtel ergab Gehalte von 0,51 bis 1,09 Gew.-%. Auch in diesem Fall hatte der Zinküberzug den Korrosionsschaden nicht verhindern können.

4. Zusammenfassung

Drei verschiedene Verfahren zur Bestimmung von Chloridspuren in Baustoffen wurden auf ihre Eignung geprüft. Hierbei zeigte sich, daß die ursprünglich vorgesehenen Untersuchungsmethoden, nämlich die kolorimetrische Bestimmung mit Quecksilberniträt und Dithizon sowie die kolorimetrische Bestimmung mit Chloranilsäure, für den vorliegenden Fall weniger geeignet waren.

Dagegen konnte die potentiometrische Titration mit Silbernitratlösung zur Spurenbestimmung ausgearbeitet werden. Mit dem angegebenen Arbeitsverfahren wurde unter Beteiligung von 7 Fachinstituten eine Vergleichsanalyse durchgeführt und die Ergebnisse dieser Vergleichsprüfung statistisch ausgewertet.

Weiterhin wurden einige Anwendungsbeispiele des genannten Bestimmungsverfahrens für Chloridspuren bei der Untersuchung von Korrosionsschäden an verzinkten Stählen geschildert.

5. Schrifttum

REHM, G., LÄMMKE, A., Betonsteinzeitung, 6, 1970

" " Schriftenreihe der Bauforschung, 55, 1973

" " Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses
für Stahlbeton, 242, 1974

RICHARTZ, W., Zement, Kalk, Gips, 22, 1969

UNGAR, J., Chemistry and Industrie, 4, 1964

ZIMMERMANN, M., Photometrische Metall- und Wasseranalysen
Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart, 1968

BERTOLACINI, R.J., BARNEY, J.E., Analytical Chemistry, 30, 1958

BAAR, S., Clinica Chemica Acta, 7, 1962

RENSCHLER, H.E., Münchener Klinische Wochenschrift, 40, 1962

GRAF, HENNING, STANGE, Formeln und Tabellen der mathematischen
Statistik, Springer Verlag, 1966

Tabelle 1: Potentiometrische Chloridbestimmung

Probe A

Eingewogener Gehalt: 0,30 % Cl^-

Labor	1	2	3	4	5	6	7
	0,2964	0,2982	0,2873	0,2411	0,2404	0,3011	0,2725
	0,2779	0,2982	0,2938	0,2482	0,2437	0,3010	0,2701
	0,2887	0,3027	0,2835	0,2411	0,2463	0,3127	0,2743
	0,2793	0,3027	0,2885	0,2730	0,2376	0,3053	0,2660
	0,2867	0,3071	0,2759	0,2801	0,2348	0,3165	0,2697
	0,2872	0,3071	0,2859	0,2482	0,2213	0,3135	0,2743
	0,2738	0,3116	0,2841	0,2659	0,2129	0,3044	0,2687
	0,2841	0,3204	0,2881	0,2482	0,2300	0,3006	0,2687
	0,2798	0,3204	0,2908	0,2482	0,2267	0,3014	0,2715
	0,2827	0,3294	0,2846	0,2482	0,2159	0,3146	0,2701
Mittelwert \bar{x}	0,2837	0,3098	0,2862	0,2542	0,2310	0,3071	0,2706
Standardabweichung Wiederholstreuung	0,0055	0,0112	0,0048	0,0137	0,0116	0,0065	0,0026

Für den Vergleichsstreubereich: Mittelwert: $\bar{x} = 0,2775$

Standardabweichung: $s = 0,0277$

bei $N = 70$ Werten

Anlage 1

Tabelle 2: Potentiometrische Chloridbestimmung

Probe B

Eingewogener Gehalt: 0,02 % Cl⁻

Labor	1	2	3	4	5	6	7
	0,0225	0,0356	0,0283	0,0	0,0195	0,0300	0,0195
	0,0230	0,0356	0,0284	0,0	0,0190	0,0408	0,0237
	0,0252	0,0374	0,0292	0,0	0,0181	0,0400	0,0223
	0,0247	0,0383	0,0275	0,0	0,0185	0,0417	0,0181
	0,0232	0,0383	0,0267	0,0	0,0203	0,0374	0,0181
	0,0240	0,0383	0,0284	0,0	0,0182	0,0298	0,0237
	0,0246	0,0392	0,0276	0,0	0,0181	0,0282	0,0209
	0,0241	0,0401	0,0267	0,0	0,0212	0,0248	0,0209
	0,0228	0,0410	0,0268	0,0	0,0188	0,0411	0,0223
	0,0239	0,0410	0,0269	0,0	0,0200	0,0295	0,0195
Mittelwert \bar{x}	0,0238	0,0385	0,0276	0,0	0,0192	0,0343	0,0209
Standardabweichung Wiederholstreuung	0,0009	0,0019	0,0009	-	0,0011	0,0065	0,0021

Für den Vergleichsstreubereich: Mittelwert: $\bar{x} = 0,0246$
Standardabweichung: $s = 0,0051$
bei N = 49 Werten

Anlage 2

Tabelle 3: Potentiometrische Chloridbestimmung

Probe C

Eingewogener Gehalt: 0,004 % Cl^-

Labor	1	2	3	4	5	6	7
	0,0066	0,0169	0,0100	0,0	0,0	0,0159	0,0042
	0,0064	0,0169	0,0110	0,0	0,0	0,0120	0,0042
	0,0069	0,0169	0,0109	0,0	0,0	0,0137	0,0070
	0,0066	0,0169	0,0113	0,0	0,0	0,0108	0,0042
	0,0064	0,0178	0,0106	0,0	0,0	0,0140	0,0070
	0,0085	0,0178	0,0100	0,0	0,0	0,0175	0,0084
	0,0062	0,0187	0,0113	0,0	0,0	0,0095	0,0070
	0,0076	0,0196	0,0111	0,0	0,0	0,0099	0,0056
	0,0086	0,0196	0,0103	0,0	0,0	0,0136	0,0097
	0,0079	0,0196	0,0117	0,0	0,0	0,0171	0,0056
Mittelwert \bar{x}	0,0072	0,0173	0,0108	0,0	0,0	0,0134	0,0063
Standardabweichung Wiederholstreuung	0,0009	0,0006	0,0006	-	-	0,0029	0,0019

Für den Vergleichsstreubereich: Mittelwert: $\bar{x} = 0,0$

Standardabweichung: $s = -$

bei $N = 20$ Werten

Anlage 3

Tabelle 4: Potentiometrische Chloridbestimmung

Probe D

Eingewogener Gehalt: 0,80 % Cl^-

Labor	1	2	3	4	5	6	7
	0,7635	0,7966	0,7614	1,2408	0,5552	0,8341	0,7450
	0,7664	0,8012	0,7774	1,1876	0,5173	0,7935	0,7338
	0,7670	0,8012	0,7710	1,1982	0,4915	0,7851	0,7505
	0,7436	0,8012	0,7542	1,2018	0,4629	0,7872	0,7422
	0,7436	0,8012	0,7548	1,2337	0,4636	0,7949	0,7227
	0,7421	0,8056	0,7596	1,2230	0,5531	0,8131	0,7366
	0,7444	0,8056	0,7621	1,2337	0,5221	0,7602	0,7283
	0,7403	0,8145	0,7831	1,2053	0,4945	0,7428	0,7283
	0,7533	0,8189	0,7767	1,2159	0,4974	0,7980	0,7383
	0,7314	0,8546	0,7685	1,2408	0,4862	0,7645	0,7283
Mittelwert \bar{x}	0,7496	0,8101	0,7669	1,2131	0,5044	0,7873	0,7350
Standardabweichung Wiederholstreuung	0,0111	0,0170	0,0100	0,0192	0,0324	0,0265	0,0087

Für den Vergleichsstreubereich: Mittelwert: $\bar{x} = 0,7828$

Standardabweichung: $s = 0,1860$

bei $N = 68$ Werten

Anlage 4

Tabelle 5: Potentiometrische Chloridbestimmung

Probe E

Eingewogener Gehalt: 0,08 % Cl^-

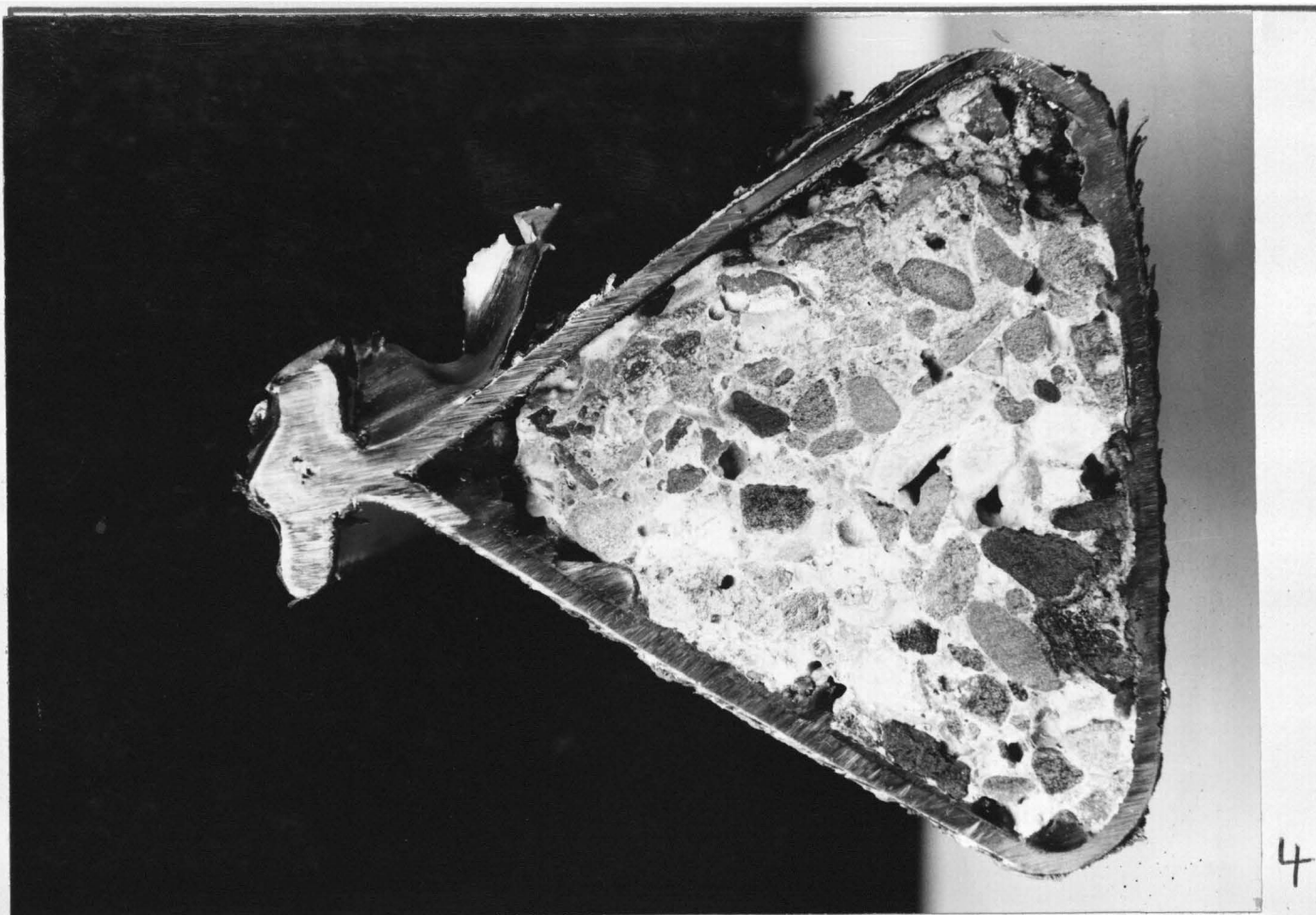
Labor	1	2	3	4	5	6	7
	0,0797	0,0961	0,0841	0,1134	0,0660	0,0998	0,0822
	0,0798	0,0961	0,0841	0,1383	0,0650	0,0852	0,0738
	0,0825	0,0980	0,0848	0,1666	0,0676	0,0901	0,0738
	0,0795	0,0980	0,0897	0,1489	0,0660	0,0969	0,0682
	0,0807	0,0980	0,0851	0,1453	0,0646	0,0952	0,0682
	0,0812	0,0997	0,0830	0,1453	0,0650	0,0880	0,0794
	0,0797	0,0997	0,0802	0,1453	0,0666	0,0812	0,0738
	0,0795	0,1015	0,0816	0,1489	0,0644	0,0999	0,0808
	0,0795	0,1015	0,0851	0,1347	0,0659	0,0881	0,0710
	0,0786	0,1015	0,0853	0,1347	0,0668	0,0875	0,0738
Mittelwert \bar{x}	0,0801	0,0990	0,0843	0,1421	0,0658	0,0912	0,0745
Standardabweichung Wiederholstreuung	0,0011	0,0019	0,0025	0,0136	0,0010	0,0064	0,0049

Für den Vergleichsstreubereich: Mittelwert: $\bar{x} = 0,0910$

Standardabweichung: $s = 0,0240$

bei $N = 70$ Werten

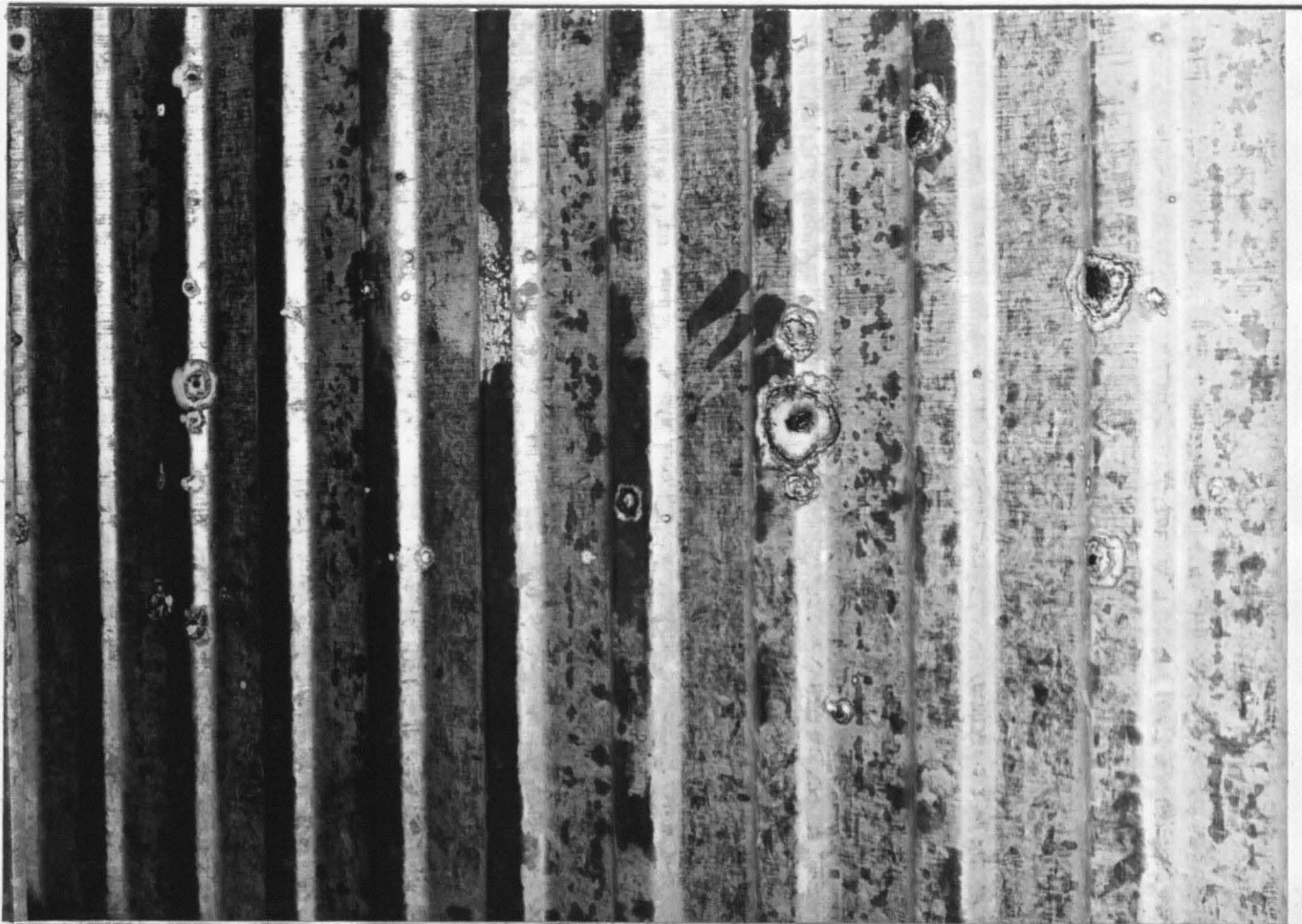
Anlage 5



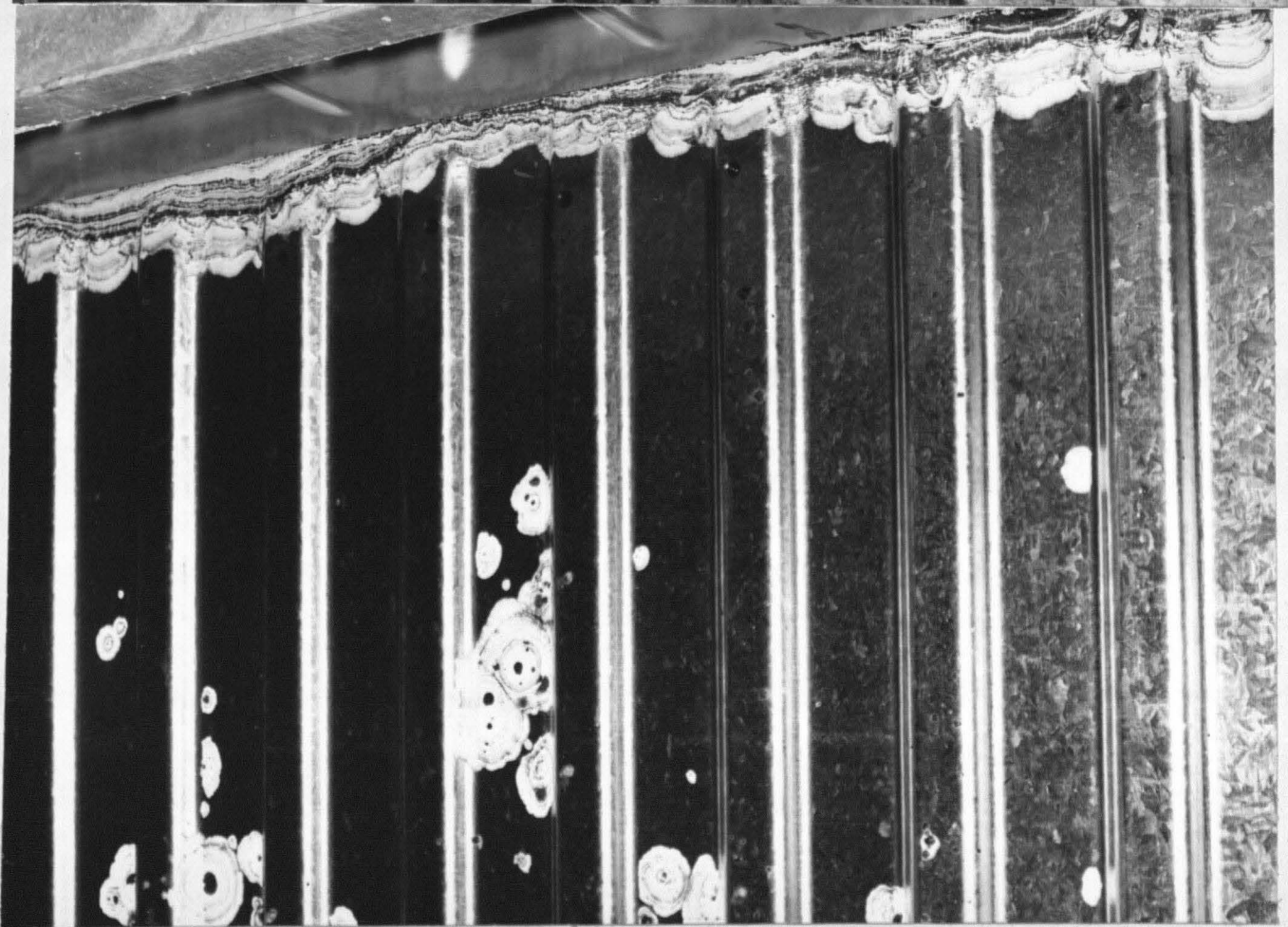
Korrosionsschäden an Zaunpfählen aus feuerverzinkten
Stahlprofilen, innen mit Beton ausgefüllt und außen mit
thermoplastischem Kunststoff beschichtet

Anlage 6

*Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau
der Technischen Hochschule Braunschweig*



6

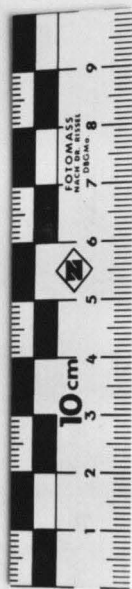


7

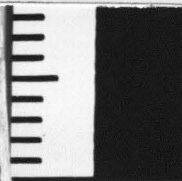
Korrosionserscheinungen an verzinkten Stahltrapezblechen
aus einem Flachdach

Anlage 7

*Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau
der Technischen Hochschule · Braunschweig*



8

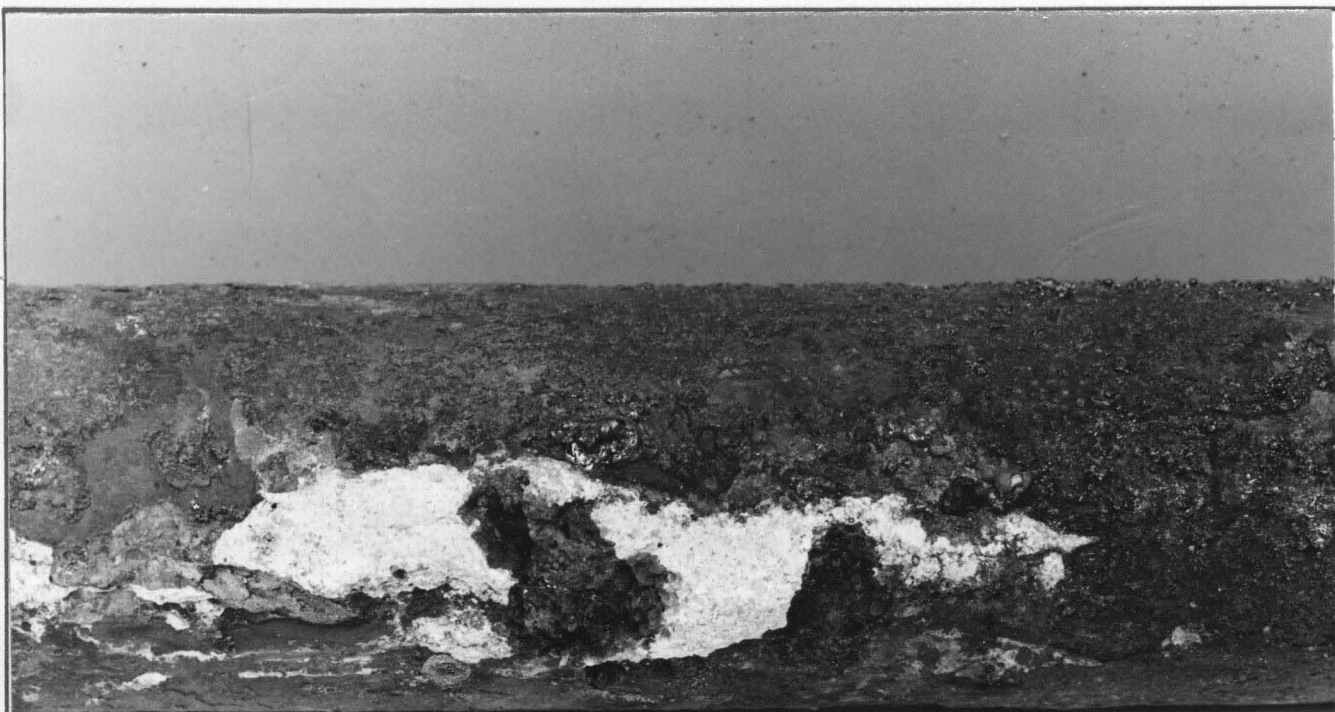


9

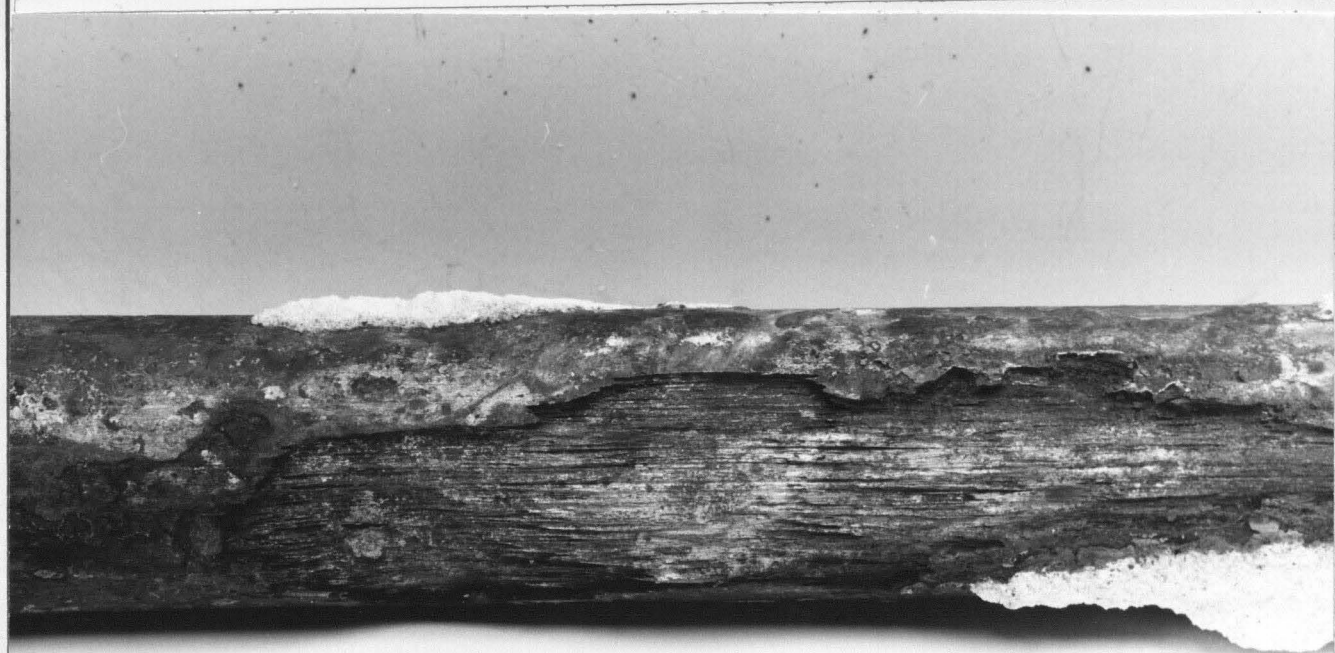
Korrosionserscheinungen an verzinkten Stahltrapezblechen
aus einem Flachdach

Anlage 8

*Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau
der Technischen Hochschule Braunschweig*



10



11

Korrosionsschäden an verzinkten Stahlrohren
(Kaltwasserleitungen unter Putz verlegt)

Anlage 9

Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau
der Technischen Hochschule Braunschweig

┐ 7. Aug. 1975